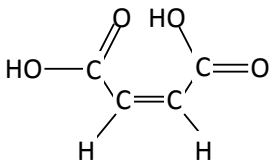
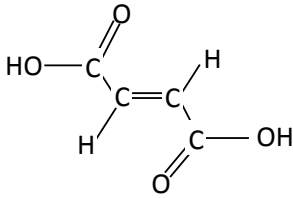
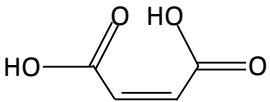
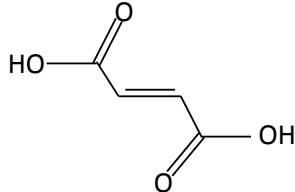


# Propriétés des diastéréoisomères

## Conformation

### I. EXTRAIRE ET EXPLOITER DES INFORMATIONS

1. Donner les représentations semi-développées et topologiques des deux molécules.

Acide maléique	Acide fumarique
	
	

2. Quelle relation d'isomérisie existe entre ces deux molécules ?

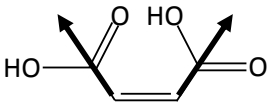
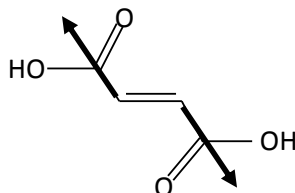
Pour passer d'une molécule à l'autre il faut :

- casser une liaison de la double liaison C = C
- faire tourner le groupe d'atomes - CH-COOH
- reformer la double liaison C = C.

Les deux molécules sont donc des **stéréoisomères de configuration** (doc.2). Les deux stéréoisomères de configuration **ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir plan** : ce sont donc des **diastéréoisomères** (doc.2).

3. Quel est l'isomère possédant le moment dipolaire le plus élevé ? Quel est l'isomère possédant le moment dipolaire le plus faible ?

Le document 3 montre que la somme des moments dipolaires des groupes carboxyles (flèches noires) est nulle pour l'acide fumarique : **l'acide fumarique est une molécule apolaire**. En revanche la molécule d'acide maléique a un moment dipolaire non nul : **l'acide maléique est une molécule polaire**.

Acide maléique	Acide fumarique
	

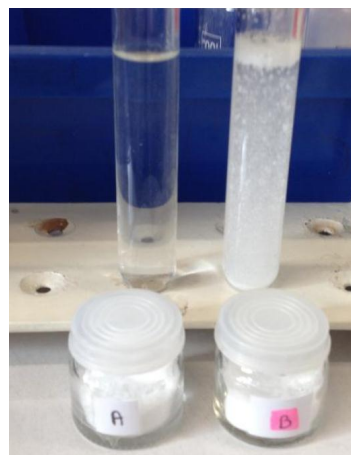
## II. PROPRIÉTÉS DES ACIDES MALÉÏQUE ET FUMARIQUE

### 1. Solubilité dans l'eau des acides maléïque et fumarique

- Déposer environ 0,2 g d'acide maléïque dans un tube à essais.
- Rajouter 10 mL d'eau
- Agiter
- Répéter le même protocole avec de l'acide fumarique.

Conclure

L'acide maléïque est plus soluble dans l'eau que l'acide fumarique



### 2. Acidité des acides maléïque et fumarique

- Dissoudre très précisément 0,16 g de chacun des deux acides dans des volumes de 100,0 mL d'eau distillée.
- Observer et conclure.
- Relever le pH des deux solutions aqueuses à l'aide du pH-mètre.

Conclure sur « l'acidité la plus forte » entre ces deux diacides.

À concentration apportée égale, la solution d'acide maléïque est plus acide que celle d'acide fumarique. C'est cohérent avec les données : le premier  $pK_A$  de l'acide maléïque étant plus faible que celui de l'acide fumarique, une solution d'acide maléïque aura un pH plus petit que celui d'une solution d'acide fumarique.

### 3. Conversion de l'acide maléïque en acide fumarique ( expérience professeur)

- Dans un erlenmeyer de 100 mL on pèse 6 g d'acide maléïque et on ajoute 10 mL d'eau distillée puis le mélange est chauffé au bain d'eau jusqu'à ce que tout soit dissous
- 15 mL d'acide chlorhydrique sont ajoutés avec précaution à la solution.
- La solution est chauffée trois minutes au bain d'eau bouillante jusqu'à ce qu'il se forme un solide puis on laisse refroidir à température ambiante. Il se forme alors un précipité.

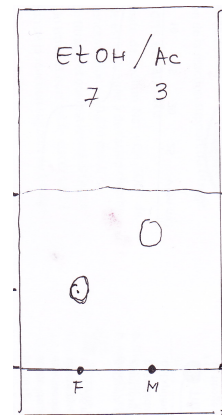
Conclure.

Il s'agit de la réaction d'isomérisation de l'acide maléïque en acide fumarique en milieu acide.

La concentration d'acide maléïque dans l'erlenmeyer est de 600 g/L, donc inférieure sa solubilité. L'acide maléïque est donc entièrement dissous. Suite à la réaction d'isomérisation il se transforme en acide fumarique qui a une solubilité de seulement 6,3 g/L. Il va donc précipiter.

#### 4. Caractérisation des deux acides à l'aide d'une chromatographie sur couche mince

- Réaliser une chromatographie sur couche mince des deux acides en déposant à gauche de la plaque une goutte de la solution d'acide maléïque et à droite une goutte semblable d'acide fumarique.
- La plaque est ensuite placée dans une cuve d'éluant contenant un mélange d'éthanol et d'acétone jusqu'à migration complète de l'éluant
- Relever le plaque en la plaçant sous lampe UV



Reporter sur feuille l'allure des plaques CCM après révélation. Commenter.

L'acide maléïque migre plus vite que l'acide fumarique.

#### 5. Acidités des deux acides

Un **diacide** est un composé chimique qui a la possibilité de libérer deux ions  $H^+$  (ou **protons**) par opposition aux monoacides qui ne peuvent en libérer qu'un. Cette libération de protons se fait de manière successive. À chaque libération de protons correspond un unique couple **acide/base** et son **pKa** associé.

On réalise les courbes de dosage des deux acides par une solution de soude à  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L :

- mettre 10 mL d'acide maléïque fabriqué dans un bécher de 100 mL
- ajouter 20 mL d'eau distillée ( la sonde du pH-mètre doit être bien immergée dans la solution)
- dans une burette de 25 mL mettre une solution de soude de concentration  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L.
- on rajoute de la soude et on relève le pH pour chaque mL de soude ajoutée.

A l'aide des documents fournis, caractériser les acides maléïques et fumarique du point de vue de leur acidité.

Les acides maléïque et fumarique sont des diacides.

Comparer les courbes de dosages obtenues.

On constate que pour des concentrations de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, la courbe de l'acide maléïque comporte bien deux sauts de pH ( $pK_{A2} - pK_{A1} > 4$ , les deux acidités interviennent successivement et indépendamment l'une de l'autre. Cependant, la valeur du pH initial est supérieure au  $pK_{A1}$ . L'acide ne peut pas, compte tenu de la faible valeur du  $pK_{A1}$  et de sa concentration, être considéré comme faible. La valeur du pH à  $3/4 V_{Eq2}$  permet de retrouver la valeur du  $pK_{A2}$ .

La courbe de l'acide fumarique ne présente qu'un seul saut de pH, les deux acidités sont trop proches ( $pK_{A2} - pK_{A1} = 1,4$ ). Les valeurs du pH à  $1/2 V_{Eq1}$  et à  $3/4 V_{Eq2}$  permettent de retrouver les valeurs des  $pK_A$ .

## 1. ISOMÉRISATION

Elle est effectuée par une catalyse acide (chauffage de l'acide maléique en présence d'acide chlorhydrique). Le bris temporaire de la liaison «pi» centrale peut s'expliquer :

- soit par l'addition directe d'un  $H^+$  sur la liaison  $\pi$  (figure 5),
- soit par l'addition de  $H^+$  sur l'oxygène du groupe carboxyle (figure 6).

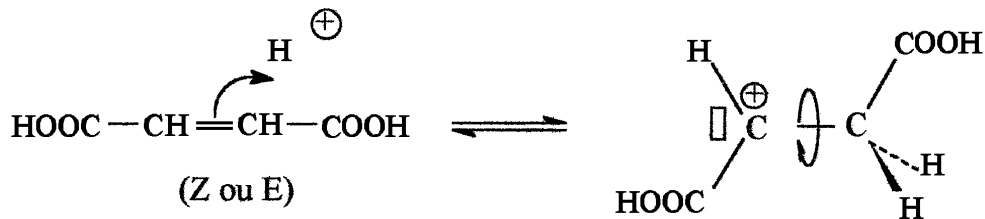


Figure 5 : Addition de  $H^+$  sur la liaison  $\pi$ .

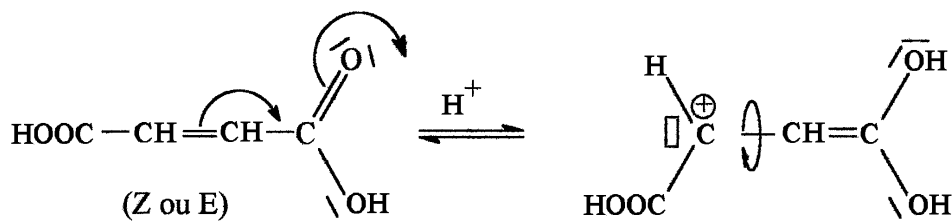


Figure 6 : Addition de  $H^+$  sur le groupe carboxyle.

Les deux intermédiaires sont des formes tautomères. L'un et l'autre permettent une rotation autour de la liaison «sigma» entre les deux carbones centraux.

Après un certain temps, l'intermédiaire perd le proton pour redonner soit l'isomère Z soit le E. On a ainsi une réaction mettant en équilibre les acides maléique et fumarique (figure 7).

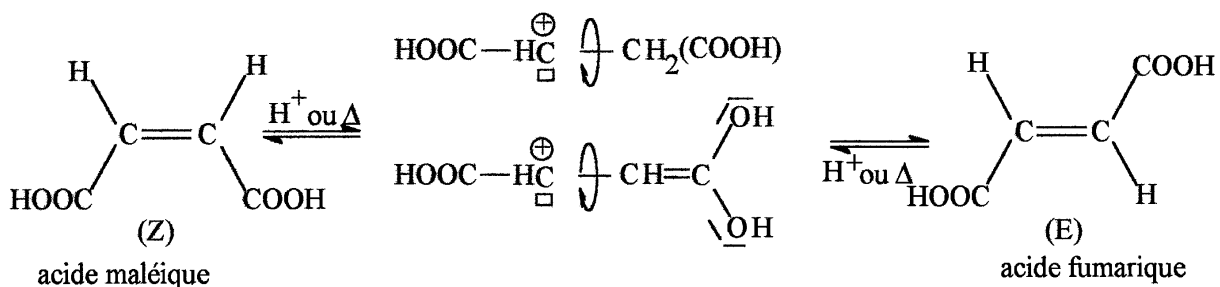


Figure 7

L'isomère E étant plus stable que le Z, on obtient à l'équilibre beaucoup plus d'acide fumarique que d'acide maléique.